

**CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)**

Applicant(s): Yasushi AKIYAMA et al.

Docket No.

2002JP311

Serial No.  
10/519,242.Filing Date  
December 22, 2004Examiner  
WU, Ives J.Group Art Unit  
1713**COMPOSITION FOR ANTIREFLECTIVE COATING AND METHOD FOR FORMING SAME**

SEP 16 2005

PATENT &amp; TRADEMARK OFFICE

I hereby certify that this JP 09-236915 - 9 Pages*(Identify type of correspondence)*is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The  
Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on September 14, 2005  
*(Date)***MARIA T. SANCHEZ***(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)**(Signature of Person Mailing Correspondence)***Note: Each paper must have its own certificate of mailing.**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-236915

(43)公開日 平成9年(1997)9月9日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F 7/004	506		G 03 F 7/004	506
7/11	503		7/11	503
H 01 L 21/027			H 01 L 21/30	574

審査請求 未請求 請求項の数10 O.L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平8-347528	(71)出願人 000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日 平成8年(1996)12月26日	(72)発明者 西 峰雄 北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱 化学株式会社黒崎事業所内
(31)優先権主張番号 特願平7-340612	(72)発明者 寺本 正史 北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱 化学株式会社黒崎事業所内
(32)優先日 平7(1995)12月27日	
(33)優先権主張国 日本 (JP)	(74)代理人 弁理士 長谷川 曜司

(54)【発明の名称】 反射防止組成物及びレジストパターン形成方法

(57)【要約】

【課題】 諸特性に優れた反射防止膜を与える水溶媒系の反射防止組成物を提供する。

【解決手段】 ポリビニルアルコール樹脂を被膜形成成分とし、水を溶媒とし、かつpHが4以下の反射防止組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板とフォトレジスト膜との間に塗布される反射防止組成物であって、水とポリビニルアルコール樹脂とを含み、pHが4以下の酸性であることを特徴とする反射防止組成物。

【請求項2】 吸光材料を含有していることを特徴とする請求項1記載の反射防止組成物。

【請求項3】 該吸光材料が酸性であることを特徴とする請求項2記載の反射防止組成物。

【請求項4】 該吸光材料が少なくとも1個のスルフォン酸基を有する化合物であることを特徴とする請求項2記載の反射防止組成物。

【請求項5】 該反射防止組成物中の溶媒を除く総重量(固体分重量)100重量部当たり、吸光材料の含有量が1~50重量部であることを特徴とする請求項2~4記載の反射防止組成物。

【請求項6】 ポリビニルアルコール樹脂のケン化度が70~99%であることを特徴とする請求項1~5記載の反射防止組成物。

【請求項7】 ポリビニルアルコール樹脂が4%水溶液中、20°Cにおいて、5~75cpsの粘度であることを特徴とする請求項1~6記載の反射防止組成物。

【請求項8】 反射防止組成物のpHが3.5以下であることを特徴とする請求項1~7記載の反射防止組成物。

【請求項9】 基板上に反射防止組成物を塗布して反射防止膜を形成させる工程、該反射防止膜上にフォトレジスト組成物を塗布してフォトレジスト膜を形成させる工程、該フォトレジスト膜を露光してフォトレジスト膜に所定パターンを転写する工程、及び該フォトレジスト膜を現像液を用いて現像する工程、を包含するパターン形成方法において、該反射防止組成物として請求項1~8に記載の反射防止組成物を使用することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項10】 反射防止組成物の塗布後、130°C以上の温度にて熱処理を行なうことを特徴とする請求項9に記載のパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子の作成など微細加工に好適に用いられるフォトリソグラフィーにおける、反射防止膜を形成するための組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】集積回路の製造に代表される微細加工技術は、近年益々その加工精度を向上させており、ダイナミックランダムアクセスメモリー(DRAM)を例にとれば、現在では、サブミクロンの加工技術が大量生産レベルの技術として確立されている。このサブミクロンの加工には、g線(436nm)、i線(365nm)K

r Fエキシマレーザー光(248nm)等の短波長の光を用いたフォトリソグラフィー技術が利用されている。これらのフォトリソグラフィー技術では、フォトレジスト組成物が使用されるが、このフォトレジスト組成物も改良を重ね、高性能の組成物が種々提案されている(例えば、特開昭59-45439号公報、特開昭62-136637号公報、特開昭62-153950号公報、特開平4-136860号公報、特開平4-136941号公報等)。

【0003】フォトレジスト組成物に要求される特性としては、高い解像性を有することは勿論であるが、転写されたパターンの寸法が、フォトレジスト組成物の塗布膜厚によって変動しないことが重要である。しかし、フォトリソグラフィーにおいては、光干渉の影響を受けるため、レジストの膜厚の変動に対するパターンの寸法変動を抑制することには限界があった。

【0004】即ち、照射される光は通常は単色光であることもあり、フォトレジスト膜内に入射された光は、基板上で反射され、さらにフォトレジスト膜の上面でも反射される膜内多重反射を起す。その結果、干渉作用によって、塗布膜厚の変化に応じて光の強弱を発生させ、感度に周期的な変化が起こる。これにより転写されるパターンの線巾の仕上がり寸法が、塗布膜厚の変動に応じて周期的に変化してしまい、パターンの寸法精度に限界があった。又、この膜内多重反射は、レジスト膜内の上下方向にも光の強弱を発生させ、定在波と呼ばれるパターン側壁の凹凸を発生させる。

【0005】更に、照射される光が基板上で反射されると、本来は光照射を受けないレジストの部分にも光が照射されることとなり、その結果、転写パターンが変形してしまうという問題もあった。一般に、光の短波長化に伴い反射率は大きくなるため、上記のような基板からの光の反射の問題は、近年の照射光の短波長化によって一層大きな問題となっている。

【0006】基板からの光の反射を低減するために、フォトレジスト膜と基板との間に反射防止膜を形成させることが知られている(例えば、月刊Semiconductor World, 1994年6月号、第83頁)。このような反射防止膜は、通常、露光波長に対して充分な吸収をもつ反射防止組成物を基板上に塗布・ベーリングすることによって形成され、その上にフォトレジスト膜を形成する。この反射防止膜は、露光後の現像時にレジスト膜と一緒に溶解する方法や、現像によりレジストパターンを形成後に、酸素プラズマ等によるドライエッチングによって反射防止膜を選択的にエッチングする方法などによって基板から除去される。

【0007】反射防止膜に要求される性能としては、次のようなことが挙げられる。

①フォトレジスト組成物を塗布した際に、反射防止膜がこれに溶解して双方の成分が混ざると、解像度の低下や

パターン形状の劣化を招くため、反射防止膜上に塗布されるフォトレジスト組成物と相互混合（以下、ミキシングということがある）を起さないこと。

【0008】②反射防止膜は基板全体に亘って均一な膜厚である必要があるが、使用する基板は通常段差を有しているので、このような段差を有する基板の、特に段差の部分（エッジ部）においても、他の部分と同様の膜厚の反射防止膜が形成できる。すなわちステップカバレッジが良好なこと。

③ドライエッ칭により除去される反射防止膜にあっては、エッチングされ易い、すなわちドライエッチング耐性が低いこと（これに対し、フォトレジスト膜にはエッチング耐性の高いことが要求される）。また、膜厚が厚くてエッチングに長時間を要するとフォトレジスト膜もエッチングされてしまうので、膜厚はできるだけ薄いこと。

【0009】④反射防止膜の露光に用いる光に対して十分な吸光度を有すること。

特に、②の良好なステップカバレッジを得るには、塗布膜厚を厚くすればよいが、その一方で③の薄膜化の要求もあるため、薄く塗布したときもステップカバレッジの良い反射防止組成物が求められていた。従来においても、既存のキノンジアジド系のフォトレジスト組成物やポリイミド系のポリマーに吸光材料を添加して反射防止組成物とし、塗布後熱硬化させて不溶化させることによって反射防止膜として使用する試みもなされてきたが、このような反射防止組成物では、上記の問題点の全てを解決することは困難であった。

【0010】又、キノンジアジド系のフォトレジスト組成物やポリイミド系の反射防止組成物では、有機溶媒を多量に含有しており、環境面からも水を溶媒とした反射防止組成物が望まれていた。水溶性有機化合物を用いる反射防止組成物が検討されている（特開平1-147535号公報等）。しかし、これにより形成される反射防止膜は、フォトレジスト組成物とはミキシングを起こさないものの、露光後のフォトレジスト膜の現像時に、この反射防止膜が余りに容易に現像液に溶解するという欠点がある。そのため、パターンとして残すべきフォトレジスト膜下の反射防止膜までもが現像液に溶解除去されてしまい、微細パターンの剥離消失等の問題が発生する。そこで、水を溶媒とする反射防止組成物であって、且つ、形成される反射防止膜は現像液には不溶であるものが望まれていた。

【0011】これらを解決する手段として、本発明者は、既に、特願平7-273963において、ポリビニルアルコールを用いた反射防止組成物を提案している。この提案に係る反射防止組成物では、塗膜形成材料に芳香環を有していない樹脂を用いているため、ドライエッチング耐性が低い点では好ましいが、十分な吸光性を得るために吸光剤を併用する必要があり、ドライエッキン

グ耐性、吸光性ともに十分な性能を發揮するよう調整する必要があった。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決するためになされたものであって、その目的は、フォトレジストとのミキシングが抑制され、薄い膜厚でもステップカバレッジが良好であり、フォトレジスト膜の現像時には溶解することなく、吸光剤の添加量が少くとも吸光度が大きく、且つドライエッチング性が良好な反射防止膜を与える反射防止組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、水又は水を主体とする水性溶媒を用いた反射防止組成物を提供することにある。本発明の更に他の目的は、解像度の低下やレジストパターンの変形が少なく、また塗布膜厚の変化による感度の変化が抑制されたパターン形成方法を提供することにある。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明に係る反射防止組成物は、水とポリビニルアルコールとを含み、かつその液性がpH4以下の酸性であることを特徴とするものである。そして基板上にこの反射防止組成物を塗布して反射防止膜を形成させる工程、この反射防止膜上にフォトレジスト組成物を塗布してフォトレジスト膜を形成させる工程、このフォトレジスト膜を露光して所定のパターンを転写する工程及び露光されたフォトレジスト膜を現像液を用いて現像する工程の各工程を順次行なうことにより、基板上に所定のパターンを正確に且つ効率よく再現できる。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】本発明について更に詳細に説明すると、本発明に係る反射防止組成物は、構成成分としてポリビニルアルコール樹脂を含有することを必須とする。ポリビニルアルコール樹脂は、ポリ酢酸ビニルを加水分解してポリ酢酸ビニル分子中のアセチル基を水酸基に変えて製造している。この水酸基の割合をモル%で表した値をケン化度と言い、ポリビニルアルコール樹脂はそのケン化度により、種々の性質を持ったものが知られている。例えば、一般的にはポリ酢酸ビニルは非水溶性、ポリビニルアルコール樹脂は水溶性として知られているが、ポリビニルアルコール樹脂でも、ケン化度が60%以下では水への溶解性は悪くなり、ケン化度が30%以下では実質的に全く溶解しない。又、逆にケン化度が高すぎても溶解性は低くなり、85~90%のものが最も溶解性が高い。本発明ではケン化度70%以上のポリビニルアルコール樹脂を用いるのが好ましい。ケン化度70%未満では、例えば、現像時の耐現像液性が悪くなったり、フォトレジスト膜の形成時にミキシングが発生するおそれがある。一般にケン化度が高い方が耐現像液性が良好となるので、ケン化度75%以上のポリビニルアルコール樹脂を用いるのが好ましい。しかし、逆に

ケン化度が高すぎると組成物の保存安定性（不溶解性異物の発生）が悪くなる傾向があるので、ポリビニルアルコール樹脂のケン化度は99%以下、更には98%以下が好ましい。

【0015】又、ポリビニルアルコール樹脂の重合度は通常、4%水溶液の粘度(20°C)で表されており、1~80cps(mPa·s)程度のものが一般的である。本発明で使用するポリビニルアルコール樹脂は、このなかでも通常5cps以上、特に10cps以上の粘度を有するものが好ましい。また、粘度の上限は70cps、特に65cpsであるのが好ましい。

【0016】ポリビニルアルコール樹脂は、その水酸基の一部がアルキルエーテル基、アルキルオキシメチル基、またはアセチルアセテート基等で置換されて変成されたものであってもよい。本発明に係る反射防止組成物には、形成される反射防止膜に悪影響を与えない範囲で、他の水溶性樹脂を共存させてもよい。これらの樹脂としては、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、水溶性セルロース誘導体等が挙げられる。これらの樹脂の共存量は、多過ぎると、悪影響があるので、通常はポリビニルアルコール樹脂に対し30重量%以下、特に10重量%以下に止めるのが好ましい。

【0017】本発明に係る反射防止組成物は、基本的に上記の水溶性樹脂を水に溶解させて調製する。所望ならば水に有機溶媒を混合使用してもよいが、用いられる有機溶媒としては、イソプロピルアルコール、ブタノール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、メトキシプロパノール、ジアセトンアルコール等のアルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類；ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のグリコール類のジアルキルエーテル類；乳酸エチル、ビルビン酸エチル等のヒドロキシ又はオキシアルキルカルボン酸アルキルエステル類；ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類等が挙げられる。これらの有機溶媒は少ない方が好ましく、水に対して、通常50重量%以下、好ましくは30重量%以下である。溶媒に対する樹脂の割合は、塗布性や塗布膜厚等を考慮して適宜選定されるが、通常、その下限は溶媒に対して0.1重量%であり、また、上限は50重量%程度である。好ましくは、下限は1重量%、上限は30重量%程度である。

【0018】本発明に係る反射防止組成物で形成される反射防止膜は、吸光材料を含有しなくても相当程度の反射防止効果を有するが、吸光材料を含有させることにより、その効果をさらに増強することができる。吸光材料としては、g線、i線、あるいはエキシマ域等露光波長付近に吸光を示すものであればよく、これらの吸光材料の具体例としては、フェニルサルチレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-ベンゾトリア

ゾール、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロリド、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,3,3',4,4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルфон酸、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン-5-スルfon酸、4-アミノアゾベンゼン、4,4'-ジエチルアミノアゾベンゼン、4-クロロ-4'-ジメチルアミノアゾベンゼン、4-ヒドロキシアゾベンゼン、4-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノアゾベンゼン、2-(4'-ヒドロキシフェニルアゾ)安息香酸、4-(4'-ヒドロキシフェニルアゾ)安息香酸、4-(4'-ヒドロキシフェニルアゾ)ベンゼンスルфон酸、4-(2'-ヒドロキシナフチルアゾ)アゾベンゼン、4-(3'-メチル-4'-ヒドロキシフェニルアゾ)アゾベンゼン、2-メチル-4-(4'-ヒドロキシフェニルアゾ)-5-メトキシアゾベンゼン、クレゾールレッド、メチルレッド、ニュートラルレッド、プロモフェノールレッド、メチルイエロー、チモールブルー、スタンIII、スタンレッドB、スタンオレンジG、CI-ダイレクトイエロー-28、CI-ダイレクトイエロー-50、CI-ダイレクトイエロー-86、アシッドイエロー-25、アシッドイエロー-38、アシッドイエロー-76、モーダントイエロー-7、モーダントイエロー-10、モーダントイエロー-12、アリザリンイエロー-GG等が挙げられる。

【0019】これらのなかでも2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルfon酸、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン-5-スルfon酸等のスルfon酸基を有する酸性の吸光材料が好ましい。中でも、酸性の吸光材料は、反射防止組成物のpHを酸性にすることができる、かつ吸光度を高める効果も併せもつ両面から、好ましい。反射防止組成物に占める吸光材料の割合は、吸光材料の吸光係数や反射防止膜の膜厚によって適宜選択されるが、所望の効果を奏する限度において少ない方が好ましく、組成物中の溶媒を除く総重量(固形分重量)100重量部当たり、その含有量は通常50重量部以下、好ましくは40重量部以下、さらに好ましくは30重量部以下である。また効果を発現させるためには通常1重量部は必要であり、好ましくは3重量部以上、さらに好ましくは5重量部以上含有させる。

【0020】本発明に係る反射防止組成物はpH4以下の酸性でなければならない。ポリビニルアルコール樹脂

単独の水溶液のpHは通常5~7の弱酸性であるので、上記スルフォン酸基を有する吸光材料や、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸、更にはトリフルオロメチルスルфон酸、p-トルエンスルфон酸等の有機酸などの酸性物質の添加により、pHを4以下に調整する。上述のように、吸光材料の添加は、吸光度を高める効果を併せもつことから好ましい。

【0021】反射防止組成物のpHを4以下の酸性にすると、この組成物を基板に塗布、加熱して形成される反射防止膜の耐溶剂性が向上すると同時に紫外部の吸光度が大きくなり、反射防止膜の性能発現上、非常に好ましい。組成物の好ましいpHは、3.5以下、特に3以下である。しかしpHがある程度小さくなると効果は飽和し、さらにpHを下げても効果の向上は殆んどみられなくなる。従って組成物のpHは通常0以上、特に1以上とするのが好ましい。本発明に係る反射防止組成物には、さらに塗布性の向上などのために界面活性剤その他の助剤を含有することができる。その添加量は、所望の要求性能に応じて適宜選定される。

【0022】本発明では上記の反射防止組成物を基板に塗布、加熱して反射防止膜を形成したのち、さらにその上に常法によりフォトレジスト組成物を塗布してフォトレジスト膜を形成させる。反射防止膜の上に塗布されるフォトレジスト組成物としては、従来知られている各種の感放射線性の組成物が使用できる。例えば、従来のg線、i線、エキシマレーザー光(248nm、193nm)用のフォトレジスト組成物が使用でき、また、材料としてはポジ型、ネガ型のいずれでも使用できる。

【0023】具体的なフォトレジスト組成物としては、①ポリ桂皮酸ビニル系及びポリイソブレン環化ゴム系の光架橋型のフォトレジスト組成物(例えば、有機合成化学協会誌、第42巻、第11号、979頁)、②1,2-キノンジアジド化合物とアルカリ可溶性樹脂を有機溶媒に溶解してなるもの(例えば、有機合成化学協会誌、第42巻、第11号、979頁、特開昭62-136637号公報、特開昭62-153950号公報等)、③光照射により発生する酸又は塩基により重合又は解重合して、感放射線性の性能を発現する所謂化学増幅型フォトレジスト組成物(例えば、特開昭59-45439号公報、特開平4-136860号公報、特開平4-136941号公報)等が挙げられる。

【0024】①のフォトレジスト組成物に用いる樹脂としては、ポリビニルアルコール樹脂と桂皮酸クロリドより製造されるポリ桂皮酸ビニル系樹脂や、1,4-シスポリイソブレンを主成分とする環化ゴム系樹脂が挙げられる。これらの樹脂には、必要に応じて、4,4'-ジアジドカルコンや2,6-ジ-(4'-アジドベンジデン)シクロヘキサン等の光架橋剤を添加してもよい。

【0025】②のフォトレジスト組成物に用いる1,2-

-キノンジアジド化合物としては、通常、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル化合物又はアミド化合物、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル化合物又はアミド化合物、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル化合物又はアミド化合物等が上げられる。

【0026】更に具体的には、メタノール、エチレングリコール等の脂肪族の水酸基を有する化合物；フェノール、クレゾール等のフェノール類；ビスフェノールA等のビスフェノール類：4,4',4"-メチリントリスフェノール、4,4'-(1-[4-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル)エチリデン]ビスフェノール等のトリスフェノール類：4,4',4",4""-(1,4-フェニレンジメチリジン)テトラキスフェノール等のテトラキスフェノール類：ピロガロール、没食子酸エステル等のピロガロール誘導体：2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン等のポリヒドロキシベンゾフェノン類：後述するノボラック樹脂等のフェノール性の水酸基を有する化合物の、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等が挙げられる。更に、エチルアミン、ブチルアミン等の脂肪族のアミノ基を有する化合物：及び／又はアニリン、パラフェニレンジアミン等の芳香族のアミノ基を有する化合物の、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸アミド、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸アミド、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸アミド等が挙げられる。

【0027】また、アルカリ可溶性樹脂としては、一般的にはノボラック樹脂、ポリビニルフェノール樹脂が挙げられ、特にノボラック樹脂が好ましい。ノボラック樹脂としては、①フェノール類；o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、3-エチルフェノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール等のアルキルフェノール類；2-メトキシフェノール、4-メトキシフェノール、4-フェノキシフェノール等のアルコキシ又はアリールオキシフェノール類； $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、3-メチル- $\alpha$ -ナフトール等のアルキル基で置換されていてもよいナフトール類；レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール、ピロガロール、5-メチルピロガロール等のアルキル基で置換されていてもよいポリヒドロキシベンゼン類等のフェノール性の水酸基を有する化合物と、②ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、パラアルデヒド等の脂肪族アルデヒド類；ベンズアルデヒド等の芳香族アルデヒド類；アセトン等のアルキルケトン類等のカルボニル化合物とを、例えば塩酸、硫酸、磷酸等の酸性触媒の存在下、加熱し、重結合させ

ることにより製造されたもの等が挙げられる。なお、この重縮合反応は、エタノール、エチルセロソルブアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル等の反応に不活性な溶媒中にて、又は無溶媒中にて行うことができる。

【0028】③のフォトレジスト組成物としては、ポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン等の酸に対して不安定な基を有する樹脂と、トリフェニルスルfonyウムヘキサフルオロアルセナート等の光照射によって酸を発生する化合物とからなり、光照射部が現像液に可溶化又は不溶化するフォトレジスト組成物等が挙げられる(例えば、特開昭59-45439号公報)。また、フェノール類とアルデヒドとを重縮合させたノボラック樹脂と、アルコキシメチル化メラミンやアルコキシメチル化尿素等の架橋剤、ハロゲン化メチルトリアジン等の光照射によって酸を発生する化合物とからなり、光照射部が現像液に不溶化するフォトレジスト組成物等も挙げられる(例えば、特開平4-136860号公報、特開平4-136941号公報)。

【0029】フォトレジスト組成物は通常、有機溶媒を含有するが、有機溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；酢酸エチル等の酢酸エステル；エチルセロソルブ等の、モノ又はジエチレングリコールのモノ又はジアルキルエーテル；プロピレングリコールモノメチルエーテル等の、モノ又はジプロピレングリコールのモノ又はジアルキルエーテル；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のアルキルセロソルブアセテート；炭酸エチレン、アーブチロラクトン等のエステル；メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、シクロペンタノン等のケトン；乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、ビルビン酸エチル等のヒドロキシ、アルコキシ又はオキシアルキルカルボン酸アルキル等が挙げられる。これらの溶媒は樹脂、感光剤等の溶解性、フォトレジスト組成物の安定性等を考慮し、適宜選択される。また、これらのフォトレジスト組成物は、必要に応じて、塗布性改良のための界面活性剤や感度向上のための増感剤等を含有することもできる。

【0030】パターン形成に使用される基板としては特に制限はないが、シリコン基板、ガリウム砒素基板等のIC製造用基板が一般的であり、表面にアルミニウム等の反射率の高い層が形成されているものも用いられる。基板上に反射防止組成物を塗布する方法、及び、形成された反射防止膜上にフォトレジスト組成物を塗布する方法に特に制限はなく、スピンドルコーター等を使用して、常法に従って行なわれる。

【0031】塗布された反射防止組成物は、通常、ホットプレート等を用いて熱処理し溶媒を除去するが、この温度が低過ぎると、形成された反射防止膜の耐溶剤性が向上せず、現像時において反射防止膜も溶解されてしまうおそれがあることに加えて、塗布膜の吸光度が大きくならず好ましくない。逆にこの温度が高すぎるとポリビ

ニルアルコール樹脂の分解を惹起し、パーティクルの発生の原因となり好ましくない。反射防止膜に良好な耐溶剤性を付与するためには、130°C以上、260°C以下で行なうのが良く、好ましくは、140°C以上、240°C以下で行なうべきである。この熱処理により、反射防止膜の吸光度が大きく向上する。本発明で規定する範囲外のpHでは、高温で熱処理しても、その吸光度は僅かしか変化しない。pH4以下の酸性の場合にのみ吸光度が大きく向上する原因はさだかではないが、ポリビニルアルコールそのものが酸性で分子内脱水反応を起こし、共役二重結合を生成することにより熱変性し、吸光度変化を惹起したものと考えられる。

【0032】なお、この熱処理温度は、用いるポリビニルアルコール樹脂の種類によっても好適範囲が異なり、ポリビニルアルコールのケン化度と熱処理温度とをそれぞれ縦軸、横軸とする2次元グラフで表示して、点A(ケン化度70%、熱処理温度160°C)、点B(ケン化度70%、熱処理温度240°C)、点C(ケン化度100%、熱処理温度260°C)、点D(ケン化度100%、熱処理温度110°C)の各点にて囲まれた範囲、特に、点E(ケン化度75%、熱処理温度170°C)、点F(ケン化度75%、熱処理温度230°C)、点G(ケン化度99%、熱処理温度240°C)、点H(ケン化度99%、熱処理温度115°C)の各点にて囲まれた範囲が好ましい。最も好ましいのは、点E(ケン化度75%、熱処理温度170°C)、点I(ケン化度75%、熱処理温度200°C)、点J(ケン化度98%、熱処理温度200°C)、点K(ケン化度98%、熱処理温度120°C)の各点にて囲まれた範囲である。また、熱処理時間は通常30秒以上、600秒以下であり、好ましくは50秒以上、300秒以下である。

【0033】本発明に係る反射防止組成物により形成される反射防止膜は、熱処理による収縮率が従来のものより大きいので、塗布時には比較的厚い膜でステップカバレッジが良好になるように塗布しておき、引続く熱処理によって膜を収縮させて最終的に薄い膜厚の反射防止膜を得ることができる。その結果、本発明に係る反射防止組成物を用いれば、ステップカバレッジが良好でかつ薄い膜厚の反射防止膜を形成させることができるのである。反射防止膜の良好な耐溶剤性を得るためにには、前記のように熱処理温度は200°C以下で十分であるが、この大きく収縮させて薄い膜厚の反射防止膜を得るために、更に高温、例えば、200~220°Cまで、さらには220~260°Cの高温にて熱処理することもできるのである。しかし、あまり高温、長時間の熱処理を行なうとポリビニルアルコール樹脂が分解し、膜が変質するので好ましくない。

【0034】なお、本発明に係る反射防止組成物から形成される反射防止膜は、上記の熱処理を行なっても、ノボラック樹脂、ポリイミド樹脂等の常用の樹脂に比較し

てドライエッティング耐性が低いという利点がある。このようにして得られる反射防止膜の膜厚は、反射防止膜中の吸光剤の濃度、フォトリソグラフィープロセスからの要求等により異なるが、0.05~2 μm程度、通常0.1~1 μm程度である。

【0035】反射防止膜上へのフォトレジスト組成物の塗布方法、露光方法、現像方法等については従来公知の様々な方法を採用することができる。塗布されたフォトレジスト組成物の膜厚(乾燥膜厚)は、通常0.3~5 μm程度である。また、フォトレジスト組成物の塗布後、加熱乾燥処理を行なってもよく、通常、ホットプレート等を用いて、70~130°Cで30~120秒間行なわれる。

【0036】形成されたフォトレジスト膜に像転写を行なうのに使用する露光波長としては、通常g線(436 nm)、i線(365 nm)、XeClエキシマレーザー光(308 nm)、KrFエキシマレーザー光(248 nm)、ArFエキシマレーザー光(193 nm)等が用いられる。フォトレジスト膜を露光後、必要に応じて露光後加熱を行なってもよい。例えばホットプレート等を用い、70~130°Cで60~120秒程度の熱処理が好適である。ホットプレートの代わりにコンベクションオーブンを用いてもよいが、この場合は通常ホットプレートを使用した場合よりも長い時間が必要とされる。

【0037】露光したフォトレジスト膜を現像するための現像液としては、通常、アルカリ水溶液が用いられ、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア水、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウムなどの無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一級アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の第二級アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三級アミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩等の水溶液又は、これにアルコール等を添加したものが用いられる。また、必要に応じて、現像液には界面活性剤等を添加することもできる。現像時間は30~180秒程度、現像温度は15~30°C程度が望ましい。なお、現像液は、通常、使用に際し沪過して不溶物を除去して使用される。

#### 【0038】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨をこえない限り、これらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例において、フォトレジスト組成物の取り扱いは、特に説明がない場合は、すべて500 nm以下の光を遮光した蛍光灯を用いた(所謂イエロールーム)クラス100のクリーンルーム内にて行なった。

#### 【0039】実施例1

ポリビニルアルコール(日本合成化学工業(株)製、KH-20、ケン化度78.5~81.5%)、5.0 gと、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルfonyl酸(3水塩)(シプロ化成(株)製、SEESORB 101S)0.5 gとを、水100 gに溶解した。これを、孔径0.2 μmのメンブレンフィルターにて沪過し、反射防止組成物Aを調製した。

【0040】m-クレゾール、p-クレゾール及び2,5-キシレノールの混合物(モル比=5:4:1)並びに、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの混合物(モル比=8:2)から合成したクレゾール系ノボラック樹脂(平均分子量3,500)14.0 gと、m-クレゾール及びアセトアルデヒドから合成したノボラック樹脂(平均分子量1,000)と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルfonyl酸クロリドとを反応させて得た感光剤(平均エステル化率40%)7.3 gとを、3-メトキシプロピオン酸メチル56 gに溶解した。これを、孔径0.2 μmのメンブレンフィルターにて沪過し、フォトレジスト組成物Aを調製した。

【0041】アルミニウムを厚さ約0.2 μmにスパッタリングしたシリコンウェハー上に、この反射防止組成物Aをスピンドルで塗布したのち、200°Cで60秒間ホットプレート上でベーキングし、0.2 μm厚の反射防止膜を形成させた。この反射防止膜上に、更にフォトレジスト組成物Aを同様にスピンドルで塗布したのち、80°Cで90秒間ホットプレート上でベーキングして、1.07 μm厚のフォトレジスト膜を形成させた。

【0042】このウェハーをi線ステッパー(ニコン(株)製NA=0.5)を用いて、常法に従って露光し、現像した。なお、現像はテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液にウェハーを23°C、60秒間浸漬することにより行なった。1.0 μmのライン&スペースが1:1に仕上がる露光量での転写されたパターンの断面形状を、電子顕微鏡を用いて観察したところ、パターン側壁は凹凸はなく、所謂、定在波は観測されなかった。又、反射防止膜とフォトレジスト膜とのミキシングはなく、かつ、現像されたパターン部のフォトレジスト膜下の反射防止膜は現像時に溶解除去されず残存していた。更に、0.5 μm以上の微細パターンも剥がれることなく存在していた。

#### 【0043】比較例1

反射防止組成物Aを塗布しなかったこと以外は実施例1と同様にして、フォトレジスト膜を有するウェハーを作成し、且つ露光及び現像を行なった。1.0 μmのライン&スペースが1:1に仕上がる露光量での転写されたパターンの断面形状を観察したところ、パターン側壁には激しい凹凸があり、所謂、定在波が大きく観測された。

#### 【0044】実施例2~6、比較例2~9

実施例1の反射防止組成物Aの調製において、ポリビニルアルコール及び2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルфон酸に加え、表-1の化合物を用いた以外は実施例1と同様にして反射防止組成物B～Mを調製した。反射防止組成物A～Mのそれぞれをガラス基板に実施例1と同様にスピンドローラーで塗布したのち、90°Cで60秒間ホットプレート上でベーキングして反射防止膜を形成させた。

【0045】これらの反射防止膜の各波長における光の

吸光度を測定した。次いで、各基板を200°Cで60秒間ホットプレート上でベーキングしたのち、同様に各波長における光の吸光度を測定した。各組成物のpH及び吸光度の測定結果を表-2に纏めた。本発明では、高温加熱により、短波長での吸光度が大きくなってしまい、吸光剤が少量でも大きな光の吸収がえられることがわかる。

【0046】

【表1】

表-1

反射防止組成物	塗膜形成材料	添加剤
A	ポリビニルアルコール (ケン化度約80%)	2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルfony酸
B	ポリビニルアルコール (ケン化度約88%)	2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルfony酸
C	ポリビニルアルコール (ケン化度約98%)	2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルfony酸
D*	ポリビニルアルコール (ケン化度約88%)	2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン-5-スルfony酸
E	ポリビニルアルコール (ケン化度約88%)	p-トルエンスルfony酸
F*	ポリビニルアルコール (ケン化度約88%)	2-(4'-ヒドロキシフェニルアゾ)安息香酸ナトリウム
G*	ポリビニルアルコール (ケン化度約88%)	4-(4'-ヒドロキシフェニルアゾ)ベンゼンスルfony酸ナトリウム
H	ポリビニルアルコール (ケン化度約88%)	2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルfony酸ナトリウム
I	ポリビニルアルコール (ケン化度約88%)	2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン-5-スルfony酸ナトリウム
J*	ポリビニルアルコール (ケン化度約88%)	2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン
K	ポリビニルアルコール (ケン化度約88%)	3, 3'-(6-(2-ヒドロキシエチルアミノ)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル)ビス(イミノ(2-メチル-4, 1-フェニレン)アゾ)ビス-1, 5-ナフタリンジスルfony酸ナトリウム
L	ポリビニルビロドン	2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルfony酸
M	ポリアクリル酸	2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルfony酸

\*溶媒として水/イソプロピルアルコール=70/30(重量比)の混合溶媒を用いた。

【0047】

【表2】

表-2

	反射防止組成物	248nmの光の吸光度*		365nmの光の吸光度*	
		pH	90°C ベーキング	200°C ベーキング	90°C ベーキング
実施例2	A	1.79	0.115	0.848	0.071
実施例3	B	1.86	0.139	0.831	0.050
実施例4	C	1.97	0.121	0.910	0.081
実施例5	D	1.75	0.113	0.592	0.089
実施例6	E	1.78	0.126	0.287	0.078
比較例2	F	7.86	0.326	0.164	0.090
比較例3	G	4.37	0.158	0.127	0.346
比較例4	H	4.94	0.132	0.183	0.062
比較例5	I	4.53	0.109	0.237	0.099
比較例6	J	4.85	0.157	0.132	0.210
比較例7	K	4.43	0.173	0.128	0.155
比較例8	L	1.93	0.128	0.069	0.081
比較例9	M	1.69	0.148	<0.01	0.026

\*吸光度は、反射防止膜の厚み0.3μm当たりに換算して表示した。

#### 【0048】実施例7~9

反射防止組成物Bを用い、ガラス基板上にスピンドルコーターで塗布したのち、ホットプレート上で表-3記載の各温度で60秒間ベーキングし、0.2μm厚の反射防止膜を形成させた。この反射防止膜について248nm及

び365nmにおける光の吸光度を測定した結果を表-3に示す。

#### 【0049】

#### 【表3】

表-3

	ベーキング 温度 (°C)	248nmの光の吸光度*	365nmの光の吸光度*
実施例7	170	0.511	0.487
実施例8	180	0.721	0.612
実施例9	210	0.842	0.601

\*吸光度は、反射防止膜の厚み0.3μm当たりに換算して表示した。